

**Process for the oleophobic and hydrophobic treatment of paper or cardboard**

**Patent number:** EP0787855      **Also published as:**  
**Publication date:** 1997-08-06      FR2744141 (A1)  
**Inventor:** CORPART JEAN-MARC (FR); DESSAINT ANDRE (FR);  
LETELLIER JEAN-CLAUDE (FR)  
**Applicant:** ATOCHEM ELF SA (FR)  
**Classification:**  
- **international:** D21H21/16; D21H27/10  
- **european:** D21H21/16; D21H17/06; D21H17/29; D21H17/37; D21H17/55;  
D21H27/10  
**Application number:** EP19970400118 19970121  
**Priority number(s):** FR19960001045 19960130

**Cited documents:**

- EP0542598
- US5387640
- EP0034527
- EP0664357

**Abstract of EP0787855**

A process for the hydro-and oleophobic treatment of paper or card using an aqueous composition comprising a fluorinated acrylic polymer and amino acid or a polyvinyllic alcohol. The aqueous composition comprises at least one crosslinking agent. Also claimed is the paper or card produced by the claimed method.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-209294

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 21 H	17/37		D 21 H	3/38
	19/20			1/34
	17/28			3/28
	17/36			3/44

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全7頁)

(21)出願番号	特願平9-15191	(71)出願人	590005494 エルフ・アトケム・エス・アー ELF ATOCHEM SOCIETE ANONYME フランス国、92800・ピュトー、クール・ ミシユレー、4・エ・8、ラ・デフアン ス・10
(22)出願日	平成9年(1997)1月29日	(72)発明者	ジャン-マルク・コルバール フランス国、95110・サノワ、アレ・デ・ ゼラブル、3
(31)優先権主張番号	96 01045	(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(32)優先日	1996年1月30日		
(33)優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紙にまたは厚紙に撥油性および撥水性を付与する処理方法

(57)【要約】

【課題】 フルオロアクリルコポリマーおよびデンブン  
またはポリビニルアルコールにより処理された紙または  
厚紙の熟成を促進させる。

【解決手段】 グリオキサールまたはポリアミド-エピ  
クロロヒドリン樹脂のような架橋剤を、加工浴中に混入  
する。

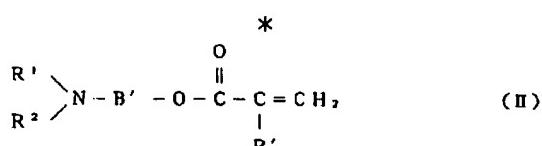
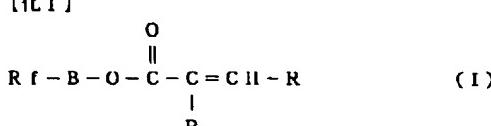
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオロアクリルコポリマーおよびデンプンまたはポリビニルアルコールを含む水性組成物により紙および厚紙に撥油性および撥水性を付与する処理方法において、該水性組成物が追加的に少なくとも1種の架橋剤を含有することを特徴とする上記方法。

【請求項2】 架橋剤が、尿素-ホルムアルデヒドまたはメラミン-ホルムアルデヒドの縮合物または予備縮合物、エポキシ誘導体、エピクロロヒドリンで処理されたポリアミド樹脂、およびグリオキサールから選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 フルオロアクリルコポリマーが、重量により(a)50~92%の、一般式

## 【化1】



【ここで、B'は、1~4個の炭素原子を含有する線状または分枝状アルキレン基を指し、R'は、水素原子もしくは1~4個の炭素原子を含有するアルキル基を指し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なっていてそれらの各々は、水素原子、1~18個の炭素原子を含有する線状または分枝状アルキル基、もしくはヒドロキシエチルまたはベンジル基を指し、あるいはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それらが結合されている窒素原子と一緒にモルホリノ、ビペリジノまたは1-ビロリジニル基を形成する。】の1種またはそれ以上のモノマー、(c)1~25%の、一般式



【ここで、R''は、1~18個の炭素原子を含有するアルキルカルボキシレートまたはアルキルエーテル基であり得る。】のビニル誘導体、(d)0~10%の、式I、IIおよびIIIのモノマー以外のモノマーを含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 フッ素化コポリマーが、重量により、70~90%の式(I)のポリフルオロモノマー、8~18%の式(II)のモノマー、2~10%の式(III)のモノマーおよび0~8%の別のモノマー(d)を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 カチオン性デンプンが用いられる、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 30より低いエステル価を有するポリビニルアルコールが用いられ、しかもその水溶液が4重量

\*【ここで、R'は、2~20個の炭素原子好ましくは4~16個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖を有するベルフッ素化基を指し、Bは、炭素原子によりOに結合されかつ1個またはそれ以上の酸素、硫黄および/または窒素原子を含有し得る二価の鎮配列を指し、そして記号Rの一方は水素原子を指しかつ他方は水素原子もしくは1~4個の炭素原子を含有するアルキル基を指す。】の1種またはそれ以上のポリフルオロモノマー、(b)1~25%の、一般式

## 10 【化2】

%の濃度において22mPa.sと32mPa.sの間の20°Cにおける粘度を有する、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 (a)1~10g/1好ましくは1.5~5g/1のフルオロアクリルコポリマー、(b)5~60g/1好ましくは10~50g/1のデンプンもしくは1~40g/1好ましくは5~20g/1のポリビニルアルコール、および(c)0.1~20g/1好ましくは0.5~10g/1の架橋剤を含む水性組成物が、処理されるべき紙または厚紙にサイズ圧縮機でもって施用される、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 架橋剤がグリオキサールまたはポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂である、請求項7に記載の方法。

40 【請求項9】 水性組成物が追加的に12.5g/1までの1種または複数種の水混和性有機溶媒を含有する、請求項7または8に記載の方法。

【請求項10】 請求項1から9のいずれか一項に記載の方法により処理された紙または厚紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紙および厚紙に撥水性および撥油性を付与する処理方法に関する。

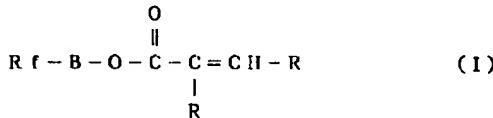
## 【0002】

50 【従来の技術】このタイプの処理のために、種々の生成

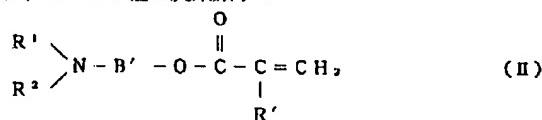
物が過去において提案されている。特に特許出願E P 542 598（その内容は、参照によりここに組み込まれる。）において、重量により（a）50～92%好ましくは70～90%の、一般式

【0003】

【化3】



【0004】【ここで、Rfは、2～20個の炭素原子】



【0006】【ここで、B'は、1～4個の炭素原子を含有する線状または分枝状アルキレン基を指し、R'は、水素原子もしくは1～4個の炭素原子を含有するアルキル基を指し、R'およびR'は同一または異なっていてそれらの各々は、水素原子、1～18個の炭素原子を含有する線状または分枝状アルキル基、もしくはヒドロキシエチルまたはベンジル基を指し、あるいはR'およびR'は、それらが結合されている窒素原子と一緒にモルホリノ、ビペリジンまたは1-ピロリジニル基を形成する。】の1種またはそれ以上のモノマー、（c）1～25%好ましくは2～10%の、一般式  
 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III})$

【ここで、R''は、1～18個の炭素原子を含有するアルキルカルボキシレートまたはアルキルエーテル基であり得る。】のビニル誘導体、（d）0～10%好ましくは0～8%の、式I、IIおよびIIIのモノマー以外のモノマーを含むフルオロアクリルコポリマーが提案されている。

【0007】水で完全に希釈可能であるこれらのフッ素化生成物は種々の技法により（サイズ圧搾（size press）によりまたは塊（in bulk）にて）紙に施用され得、そして補助剤（金属イオン封鎖剤、保持剤、固着剤、等）を何ら必要とすることなく優秀な撥水性および撥油性特に水性液の液体、脂肪質の物質および低表面張力の溶媒に対するすばらしい抵抗性を該紙に付与し得る。

【0008】かかる紙は、ピスケット／練り粉菓子の製造部門、ファーストフード、マーガリンおよびバターの市場、鶏肉および鶏肉の市場、チョコレートの部門、深冷凍製品並びに犬および猫用の乾燥食料品（ペットフード）の市場のように種々の市場における湿ったおよび/または脂肪質の食品を包装する分野において用いられる。

\* 好ましくは4～16個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖を有するペルフッ素化基を指し、Bは、炭素原子によりOに結合されかつ1個またはそれ以上の酸素、硫黄および/または窒素原子を含有し得る二価の鎖配列を指し、そして記号Rの一方は水素原子を指しかつ他方は水素原子もしくは1～4個の炭素原子を含有するアルキル基を指す。】の1種またはそれ以上のポリフルオロモノマー、（b）1～25%好ましくは8～18%の、一般式

10 【0005】

【化4】

【0009】動物用食料品の場合、フッ素を基剤とした処理は、特に浸透性である脂肪（遊離脂肪酸）に対する

20 バリヤーを与えて、特に包装品の隅部または折畳み部における、これらの脂肪の移行と結びついた染みの出現を防ぐことが可能でなければならない。

【0010】単独で用いられ、単に水中に希釈されそして通常の施用量（紙の重量に関して0.05～0.2%のフッ素）にて紙に外側的に施用される、特許出願E P 542 598に記載されているフッ素化生成物は、ペットフードの包装において良好な結果を必ずしもたらさず、即ち、脂肪はどうにか該紙を通じて拡散そしてそれに染みをつける。

30 【0011】脂肪に対するバリヤー効果の改善を得るために、特許出願E P 542 598に記載されているフルオロアクリルポリマーをデンプンまたはポリビニルアルコールと組み合わせて用いることが有利である。用いられるデンプンはカチオン性、酸化状または両性であり得、そして一般に該フルオロアクリルポリマーを含有する水溶液中において5～60g/lの程度の濃度にて用いられる。カチオン性デンプンが好ましい。

【0012】種々のタイプのポリビニルアルコールが、該フルオロアクリルポリマーを含有する水溶液中において1～40g/lの程度の濃度にて用いられ得る。低エステル値（30より低い、即ち9.8%より高い加水分解度）および高粘度（4重量%の濃度における水溶液の場合2.2mPa.sと3.2mPa.sの間の粘度）を有するポリビニルアルコールを用いることが好ましい。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】単に純水中に希釈された該フルオロアクリルポリマーがペットフードの包装において良好な結果を成功的に保証しない場合において、同じ水溶液中へのデンプンまたはポリビニルアルコールの混入は脂肪バリヤーを明らかに改善し、そして紙上の

脂汚れの出現を防ぐことを可能にする。しかしながら、この結果は、一般に、単に周囲温度にて2~3週間貯蔵することにより、該紙のかなり長い熟成期間後ののみ得られる。包装品を作るために紙を用いる前に紙を貯蔵しなければならない必要性、紙の生産品の品質を紙が機械を離れる時に制御することの不可能性、並びに取引先への配達期間を組織化する必要性は、紙の製造業者にかなりの問題を与える。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】この不利を解消しそして脂肪に対するバリヤー効果の所望性能をわずか数日(1週間未満)後に得ることが、架橋点(架橋する点)を生じせしめるように、紙が作られているセルロース纖維と化学的に反応することの可能な多数の基を有する第3の化合物を上記の処方物に添加することにより可能である、ことが今般見出された。反応性基の例として、一層特にエポキシまたはアルデヒド基を挙げることができる。反応性化合物は、特に、尿素-ホルムアルデヒドまたはメラミン-ホルムアルデヒドの縮合物または予備縮合物、ジグリシルグリセロールもしくは(2, 3-エボキシプロビル)トリメチルアンモニウムクロライドおよびN-メチル-N-(2, 3-エボキシプロビル)モルホリニウムクロライドのようなエボキシプロビルトリアルキル(アリール)アンモニウムハライド、のようなエボキシ誘導体、エビクロロヒドリンで処理されたポリアミド樹脂、およびグリオキサールから選ばれ得る。

【0015】グリオキサールおよびポリアミド-エビクロロヒドリン樹脂が、好ましくは用いられる。

## 【0016】

【発明の実施の形態】本発明による方法は、有利には、(a) 1~10g/1好ましくは1, 5~5g/1のフルオロアクリルコポリマー、(b) 5~60g/1好ましくは10~50g/1のデンプンもしくは1~40g/1好ましくは5~20g/1のポリビニルアルコール、および(c) 0. 1~20g/1好ましくは0. 5~10g/1の架橋剤を含む水性組成物により実施される。

【0017】水混和性有機溶媒が、本発明による組成物中に随意に存在し得る。それらは、該フルオロアクリルコポリマーの合成から源を発し、そして例えば特許出願EP542 598に挙げられているものである。

## 【0018】一層特に、アセトン、テトラヒドロフラ

ン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、エタノール、イソブロパノール、エチレングリコールおよびプロピレングリコールが挙げられ得る。それらの濃度は、0~12. 5g/lで変動し得る。

【0019】本発明による組成物は、単に水溶液に導入された種々の物質を混合することにより製造され得る。

【0020】ポリビニルアルコールまたはデンプンの水中への予備溶解は、当業者に周知である方法により行われる。

【0021】本発明による組成物は、周知のサイズ圧縮技法を用いる表面処理により、紙にまたは厚紙に施用される。

【0022】本発明により処理された基材の性能を評価するために、本出願人会社は、次の試験を用いた。

【0023】200gのYAM'S商標(ユーカヌバ・バー( Eukanuba Puppy)銘柄)の犬用コロッケを、60°Cおよび65%相対湿度の耐候試験オーブン中の100cm<sup>2</sup>の面積の処理された紙の上に置く。

【0024】その全体を、同じ面積の未処理の紙(滤紙タイプ)である吸収紙の上に置く。この後、その全体にわたって3. 5kgの錐を置きそして3日間該オーブン中に放置する。

【0025】脂肪の拡散は、該吸収紙上に現われた染みの総面積を測定することにより評価される。染みのついた面積が該吸収紙の総面積の10%より小さいとき脂肪に対するバリヤーは有効である、と考えられる。

## 【0026】

【実施例】次の例は、本発明を制限することなく本発明を示す。

## 【0027】例1

特許出願EP 542 598の例4に記載されているような25%の固体含有率を有するフルオロアクリルコポリマーの溶液(溶液S<sub>1</sub>)、カチオン性デンプン(ロクウェッテ社のハイ・キャット(Hi Cat)145)およびグリオキサールを用いる。

【0028】これらの種々の化合物でもって、下記の表に記載されているサイズ圧縮浴を調製する。

## 【0029】

【表1】

浴の構成成分 (g/l)	浴番号			
	1	2	3	4
溶液S <sub>4</sub>	20	20	20	20
デンプン	-	10	-	10
グリオキサール	-	-	2	2
水	980	970	978	968
総計	1000	1000	1000	1000

【0030】これらの種々の組成物を、サイジングされ  
ていない晒パルプから作られた70g/m<sup>2</sup>の紙に、サ  
イズ圧搾機にて施用する。除去率は、約110%であ  
る。110°Cにて2分間の乾燥後、このように処理され  
た紙並びに未処理の紙を周囲温度にて種々の時間貯蔵\*

\*し、そして次いでコロッケ試験に付す。

【0031】得られた結果は、次の表にまとめられてい  
る。

【0032】

【表2】

染みのついた面積 (%にて)	下記の浴番号で処理された紙				未処理の紙
	1	2	3	4	
5日間の貯蔵後	100	100	100	0	100
3週間の貯蔵後	100	0	100	0	100

【0033】この表を見ると、一定のフッ素含有率にお  
いて、本発明による浴番号4で処理された紙のみが脂肪  
の移行に対する有効なバリアーを成していく長い熟成期  
間を必要としないことが分かる。

\*アミドーエピクロロヒドリン樹脂(ハーキュレス社のハ  
ーコセット(Hercosett)57)で置き換えて  
上記に記載されたサイズ圧搾浴を調製する。

【0035】

【表3】

例1においてと同じようにして、グリオキサールをボリ\*

浴の構成成分 (g/l)	浴番号	
	5	6
溶液S <sub>4</sub>	20	20
デンプン	-	10
ポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂	0.5	0.5
水	979.5	969.5
総計	1000	1000

【0036】例1においてと同じ条件にて種々の組成物  
のサイズ圧縮施用後、次の結果が得られる。  
\* 【表4】

染みのついた面積 (%にて)	下記の浴番号で処理された紙				未処理の紙
	1	2	5	6	
5日間の貯蔵後	100	100	100	0	100
3週間の貯蔵後	100	0	100	0	100

【0038】本発明による浴番号6で処理された紙のみ  
が、熟成を必要とすることなく脂肪の移行に対する有効  
なバリアーを成している。

【0039】例3

処理操作は例1においてと同じであるが、デンプンをボ  
リビニルアルコール（ロース・ブーラン社のロドヴィオ  
ール（Rhodoviol）30/5）で置き換える。 20

【0040】次の水溶液が得られる。

【0041】

【表5】

浴の構成成分 (g/1)	浴番号	
	7	8
浴液S <sub>4</sub>	20	20
ポリビニルアルコール	20	20
グリオキサール	-	2
水	960	958
総計	1000	1000

※【0042】例1において同じ条件にて種々の組成物  
のサイズ圧縮施用後、次の結果が得られる。

【0043】

【表6】

30

染みのついた面積 (%にて)	下記の浴番号で処理された紙				未処理の紙
	1	7	3	8	
5日間の貯蔵後	100	100	100	0	100
3週間の貯蔵後	100	0	100	0	100

【0044】本発明による浴番号8で処理された紙のみ  
が、熟成を必要とすることなく脂肪の移行に対する有効  
なバリアーを成している。

50 【0045】例4

11

処理操作は例2においてと同じであるが、デンブンをポリビニルアルコールで置き換える。次の組成物が得られる。

【0046】

【表7】

浴の構成成分 (g/l)	浴番号
	9
溶液S:	20
ポリビニルアルコール	20
ポリアミドーエピクロロヒドリン樹脂	0.5
水	959.5
総計	1000

12

\* 【0047】例1においてと同じ条件にてサイズ圧縮施用後、次の結果が得られる。

【0048】

【表8】

10

\*

染みのついた面積 (%にて)	下記の浴番号で処理された紙				未処理の紙
	1	7	5	9	
5日間の貯蔵後	100	100	100	0	100
3週間の貯蔵後	100	0	100	0	100

【0049】本発明による浴番号9で処理された紙のみ※なパリヤーを成している。  
が、熟成を必要とすることなく脂肪の移行に対する有効※

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレ・デサン

フランス国、60600・クレルモン、リュ・  
デ・ラツク・ブランクール、17・ペー

(72)発明者 ジャン-クロード・ルテリエ

フランス国、78520・リメ、リュ・デュ・  
ジェネラル・ドレストラン、4